

AM

3

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許番号

第2860356号

(45) 発行日 平成11年(1999)2月24日

(24) 登録日 平成10年(1998)12月11日

(51) Int.Cl.⁸
 C 01 G 49/00
 49/06
 49/08
 H 01 F 1/00

識別記号

F I
 C 01 G 49/00
 49/06
 49/08
 H 01 F 1/00

A
 A
 A
 T

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平6-18758
 (22) 出願日 平成6年(1994)2月15日
 (65) 公開番号 特開平7-223821
 (43) 公開日 平成7年(1995)8月22日
 審査請求日 平成7年(1995)11月7日

(73) 特許権者 000237721
 富士電気化学株式会社
 東京都港区新橋5丁目36番11号
 (72) 発明者 真野 靖彦
 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電
 気化学株式会社内
 (72) 発明者 望月 武史
 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電
 気化学株式会社内
 (72) 発明者 佐々木 勇
 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電
 気化学株式会社内
 (74) 代理人 弁理士 岡田 守弘
 審査官 米田 健志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物磁性材料およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヘマタイトあるいはヘマタイト+マグネタイトにMgを0.20~18.50wt%混ぜた混合粉、あるいはマグнетタイトにMgを0.20~26.20wt%混ぜた混合粉に、-C-C-あるいは-C=C-を分子中に有する液体状物質あるいは粉末状物質を0.1~4.0wt%混合し、不活性ガス中で550~1500°Cの焼成処理したマグネタイトと非磁性相が混在した粉末からなる酸化物磁性材料。

【請求項2】 ヘマタイトあるいはヘマタイト+マグネタイトにMgを0.20~18.50wt%混ぜた混合粉、あるいはマグネットタイトにMgを0.20~26.20wt%混ぜた混合粉に、-C-C-あるいは-C=C-を分子中に有する液体状物質あるいは粉末状物質を0.1~4.0wt%混合する混合工程(2)と、この

40 混合工程(2)によって混合した混合物を、不活性ガス中で550~1500°Cの焼成処理する焼成工程

(5)とを備え、マグネタイトと非磁性相の混在した粉末を製造する酸化物磁性材料の製造方法。

【請求項3】 ヘマタイトあるいはヘマタイト+マグネタイトにMgを0.20~18.50wt%に、あるいはマグネタイトにMgを0.20~26.20wt%に、更にMnを0.20~10.00wt%の範囲で両者を併せて18.50wt%あるいは26.20wt%を越えない範囲で混ぜた混合粉に、-C-C-あるいは-C=C-を分子中に有する液体状物質あるいは粉末状物質を0.1~4.0wt%混合し、不活性ガス中で550~1500°Cの焼成処理したマグネタイトと非磁性相が混在した粉末からなる酸化物磁性材料。

【請求項4】 ヘマタイトあるいはヘマタイト+マグネタ

50

イトにMgを0.20~18.50wt%に、あるいはマグネタイトにMgを0.20~26.20wt%に、更にMnを0.20~10.00wt%の範囲で両者を併せて18.50wt%あるいは26.20wt%を越えない範囲で混ぜた混合粉に、-C-C-あるいは-C=C-を分子中に有する液体状物質あるいは粉末状物質を0.1~4.0wt%混合する混合工程(2)と、この混合工程(2)によって混合した混合物を、不活性ガス中で550~1500°Cの焼成処理する焼成工程(5)とを備え。

マグネタイトと非磁性相の混在した粉末を製造する酸化物磁性材料の製造方法。

【請求項5】上記焼成処理前に、造粒処理によって上記混合粉を球状顆粒とし、上記粉末を球状としたことを特徴とする請求項1または請求項3記載の酸化物磁性材料。

【請求項6】上記焼成処理前に、造粒処理によって上記混合粉を球状顆粒にする造粒工程(4)を備え、上記粉末を球状としたことを特徴とする請求項2または請求項4記載の酸化物磁性材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ヘマタイト、ヘマタイト+マグネタイト、あるいはマグネタイトにMgと必要に応じてMnを混合して焼成した所定の飽和磁化を持つ酸化物磁性材料およびその製造方法に関するものである。

【0002】酸化物磁性材料である単相マグネタイト粉は、磁性流体、電気抵抗素子、電子写真用のトナーやキ

$(MO)_{100-x} (Fe_2O_3)_x$

ここで、MはMgまたはMgとZn、Cu、MnおよびCoのうちの1種以上との組み合わせを表す。xは53モル%より大である。

【0008】この磁性キャリア粒子は、式1で表される組成を持つフェライトである。即ち式1で表される組成について、酸素を含む窒素雰囲気下ないし窒素雰囲気下で完全に固相反応を起こせる1350°Cの焼成を行い(明細書の第3頁の右欄の第35行から第37行)、これら組成物を完全に固相反応させて均質にし、全部を磁性相にした微小な球状の顆粒である(後述する図14、図15のX線マイクロアナライザによるFeおよびMgの分布の写真を参照)。この磁性キャリア粒子は、xが53モル%よりも大のときにフェライトにMOを加えて焼成する際に、酸素と窒素の混合比を変えて焼成し、任意の抵抗値に調整したものである。この磁性キャリア粒子によれば、粒子の抵抗値を任意に調整できるが、粒子の飽和磁化を任意に調整できない。

【0009】本発明は、これらの問題を解決するため、ヘマタイト、ヘマタイト+マグネタイト、あるいはマグネタイトに非磁性相になるMg、更に必要に応じて粒子

50 ヤリアなどに幅広く使用されるものであり、これを多量に安価かつ任意の飽和磁化を持つものを製造することが望まれている。

【0003】

【従来の技術】従来、酸化物磁性材料であるマグネタイト粉を製造するのに以下の3つの方法が知られている。

【0004】(1) 湿式法(共沈法) : $Fe^{2+} + 2Fe^{3+}$ の水溶液をアルカリ性にし、マグネタイト粉 Fe_3O_4 を共沈させて製造する。

10 (2) 乾式法: ヘマタイト $\alpha-Fe_2O_3$ を水素・一酸化炭素あるいは水蒸気中で加熱・還元してマグネタイト粉 Fe_3O_4 を製造する。

【0005】(3) 粉碎法: 天然に産する磁鉄鉱を粉碎してマグネタイト粉を製造する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来の製造方法によって製造したマグネタイト粉は、飽和磁化が一般的なスピネルフェライトの値と比べて高く、組成による飽和磁化の調整ができないため、マグネタイト粉の固有

20 の飽和磁化の値では使用し難い用途には適用できないという問題があった。このマグネタイト粉の固有の飽和磁化の値(例えば~92emu/g)では、従来のフェライトなどが用いられていた用途に対して、そのまま置き換えられなく、置き換えるには使用する回路や装置の変更が必要となってしまう問題があった。

【0007】また、特公昭62-37783号公報に記載されているように、下記式で表される組成を持つフェライトからなる磁性キャリア粒子がある。

(式1)

結合強度を高めるためにMnを混ぜた混合粉に炭素原子同士の単結合あるいは二重結合を有する物質を混合し、焼成してマグネタイトに非磁性相を混在させた酸化物磁性材料を製造し、所望の飽和磁化を持つ粉末の酸化物磁性材料を簡易、安価、安全かつ多量に製造することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】図1を参照して課題を解決するための手段を説明する。図1において、混合工程

40 2は、ヘマタイト、ヘマタイト+マグネタイトにMgを0.20~18.50wt%に、あるいはマグネタイトにMgを0.20~26.20wt%に、更に必要に応じてMnを0.20~10.00wt%を混ぜた(両者を混ぜた場合には合計が18.50wt%以下あるいは26.20wt%以下)の混合粉に-C-C-あるいは-C=C-を分子中に有する液体状物質あるいは粉末状物質を0.1~4.0wt%混合する工程である。

【0011】造粒工程4は、混合粉を球状顆粒にする工程である。焼成工程5は、混合粉について不活性ガス中で550~1500°Cの焼成処理して所望の飽和磁化

を持つマグネタイトと非磁性相が混在した酸化物磁性材料粉を製造する工程である。

【0012】

【作用】本発明は、図1に示すように、混合工程2でヘマタイト、ヘマタイト+マグネタイトにMgO、20~18.50wt%を混ぜ、あるいはマグネタイトにMgO、20~26.20wt%を混ぜ、更に必要に応じてMnO、20~10.00wt%を混ぜた混合粉（両者を混ぜた上限は前者18.50wt%以下あるいは後者26.20wt%以下）に-C-C-あるいは-C=C-を分子中に有する液体状物質あるいは粉末状物質をO.1~4.0wt%混合し、焼成工程5によって不活性ガス中で550~1500°Cの焼成を行い、所望の飽和磁化を持つマグネタイトと非磁性相が混在した粉末からなる酸化物磁性材料を製造するようにしている。

【0013】この際、焼成工程5の前の造粒工程4によって混合粉を球状顆粒とし、粉末の酸化物磁性材料を球状とするようにしている。従って、ヘマタイト、ヘマタイト+マグネタイト、あるいはマグネタイトにMgOを混ぜ、更に必要に応じてMnOを混ぜた混合粉に炭素原子同士の単結合あるいは二重結合を有する物質を混合し、焼成してマグネタイトに非磁性相を混在させた酸化物磁性材料を製造することにより、所望の飽和磁化を持つ粉末の酸化物磁性材料を簡易、安価、安全かつ多量に製造することが可能となる。

【0014】

【実施例】次に、図1から図15を用いて本発明の実施例の構成および動作を順次詳細に説明する。

【0015】図1は、本発明の1実施例構成図を示す。図1において、配合工程1は、ヘマタイトあるいはヘマタイト+マグネタイトにMgO、0.20~18.50wt%を配合し、あるいはマグネタイトにMgO、0.20~26.20wt%を配合し、更に必要に応じてMnOを0.20~10.00wt%を配合した混合粉（前2者は合計上限が18.50wt%、後者は合計上限が26.20wt%）を生成する工程である。ここで、MgOは、MgCO₃、Mg(OH)₂、MgCl₂·nH₂O、MgOなどのMgを含む有機、無機の化合物などのうちのMgのみのwt%（重量パーセント）である。同様に、MnOは、MnO₂、Mn₃O₄、MnOOH、MnCO₃、Mn₂O₃、MnOなどのMnを含む有機、無機の化合物などのうちのMnのみのwt%である。本明細書中では説明を簡単にするために単にMgO、MnOと記載し、このMgOの0.20~18.50あるいは0.20~26.20wt%を配合、更にMnOを0.20~10.00wt%を配合し、残部をヘマタイト、ヘマタイト+マグネタイト、あるいはマグネタイトとして全体で100wt%とする（例えばMgOのうちのOの部分のwt%はこの100wt%に含まない）。「ヘマタイト+マグネタイト」という記載は、ヘマタイトとマグネタイトの混合物（混合粉）として本明細書中で使用する。また、特に原料のマグネタイトは、

① マグネタイト粉（自社で製造したもの、あるいは他社から購入したもの）

② 製品中の粒径規格外品（回収品）を粉碎して所定の粒径にしたマグネタイト粉のいずれでもよい。尚、後述する製品の顆粒は、例えば原料粉（1~3μm）を10³~10⁷個集めて50~100μmの球状としたものである。従って、一度製造したマグネタイト粉の製造品（規格外品）を粉碎し、原料粉を容易に作成できる。

【0016】混合工程2は、混合粉に-C-C-あるいは-C=C-を分子中に持つ化合物（液状物質あるいは固体状物質）をO.1~4.0wt%混合する工程である。例えば混合粉にポリビニールアルコール2wt%、分散剤としてポリカルボン酸塩1wt%を加え、更に球状顆粒にする造粒のための水を加える。ここで、水は、30%~70%の範囲で加える。30%よりも少ないと、混練したときのスラリー粘度が高過ぎて球状化できなかった。70%よりも多いと、スラリー濃度が薄過ぎて緻密な球状顆粒が得られなかつた。

【0017】粉碎工程3は、混合工程2によって混合したものを、アトリションミルで湿式粉碎して混合粉の濃度約50wt%のスラリーを作成する工程である。造粒工程4は、球状顆粒を生成する工程である。ここでは、スラリーをアトライターで1時間攪拌後、スプレードライヤーで熱風乾燥して球状顆粒化する。

【0018】焼成工程5は、造粒工程4で得られた顆粒を不活性ガス中（例えば窒素ガス中）で550~1500°Cの範囲の温度で2時間加熱処理し、単相のマグネタイトと非磁性相が混在した粉末を形成する工程である。このときの飽和磁化の値は、MgOの配合率によりコントロールできるため、当該MgOの配合率を変えて所望の飽和磁化を持つ酸化物磁性材料粉の製造が可能となる（図2から図8参照）。尚、ヘマタイトあるいはマグネタイト粉の一部にヘマタイトが存在していた場合、550~1500°Cの焼成工程5により、ヘマタイトは不活性ガス中（弱い還元性雰囲気中）で当該ヘマタイトからマグネタイトへの熱転移に加えて、混合した有機物を不活性ガス中で加熱して不完全燃焼状態にし、当該有機物の熱分解時にヘマタイトから酸素を奪って還元してマグネタイト化を大幅に促進する。また、MnOを混ぜて粒子強度を向上させている（図9、図10参照）。

【0019】解碎工程6は、焼成したマグネタイトと非磁性相（ヘマタイト、ウスタイト、MgO）が混在した粉体を解碎して製品に仕上げる工程である。以上の工程に従い、ヘマタイト、ヘマタイト+マグネタイト、あるいはマグネタイトにMgOを混ぜ、更に必要に応じて粒子強度を向上させるためにMnOを混ぜた混合粉に-C-C-あるいは-C=C-、および水を混合し良好に混練して熱

風乾燥し、球状に造粒した後、不活性ガス中で550～1500°Cの範囲で焼成してマグネタイトと非磁性相が混在した粉体（酸化物磁性粉）を製造することができる。これにより、所望の飽和磁化を持ち十分な粒子強度を持つ酸化物磁性粉を安価、多量、かつ安全に製造することが可能となった。以下順次説明する。

【0020】図2および図3は、本発明の焼成実験結果例（ヘマタイト+Mg）を示す。これは、ヘマタイト粉に酸化マグネシウムMgO粉をMg換算で0.00～4.00wt%配合し、これに水と混合して粉体濃度5

$$\text{粒子強度} = (2.8 \times (\text{粒子の破壊荷重})) / (\pi \times (\text{粒子直径})^2)$$

(式1)

(1) 加熱処理温度が500°Cの場合には、粒子強度が10E7Pa以下で小さく、実用に耐えないので、採用できない。加熱処理温度550°Cの場合には、粒子強度が10E7Pa以上で実用に耐えるので、適切な下限の加熱処理温度とした。

【0022】(2) 加熱処理温度1500°Cの場合には、マグネタイト化不完全でウスタイト（FeO）が生成し、その結果、試料番号91のように飽和磁化が8.6emu/g以下と小さくなり始め、更に高い温度でも十分な飽和磁化が得られるが電気炉の実用的な加熱限界から上限の加熱処理温度とした。

【0023】(3) 加熱処理温度550～1500°Cの範囲内で、飽和磁化が小さくなり始めるMg配合率の0.20wt%（試料番号13、23、33、43、53、63、73、83、93）の場合、550～1100°Cのときに飽和磁化4.0～41emu/gが得られ、1200～1500°Cのときに飽和磁化9.0～82emu/gが得られたので、この0.20wt%をMg配合率の下限とした。一方、飽和磁化が10emu/g以上となるMg配合率は、550～1500°Cのときに18.50wt%（試料番号18、28、38、48、58、68、78、88、98）が得られたので、この18.50wt%をMg配合率の上限とした。

【0024】以上の実験結果からヘマタイトにMg、0.20～18.50wt%を混ぜた混合粉を550～1500°Cで2時間焼成し、後述する図8の(a)の斜線部分に示すように、マグネタイトと非磁性相が混在した任意の飽和磁化を持つ粉末（酸化物磁性材料粉）を生成できることが判明した。

【0025】図4および図5は、本発明の焼成実験結果例（ヘマタイト+マグネタイト+Mg）を示す。これは、ヘマタイトとマグネタイトを1対1で混ぜた粉に酸化マグネシウムMgO粉のMg換算で0.00～40.00wt%を配合し、図2および図3と同様な条件で処理し、測定した実験結果である。

【0026】(1) 加熱処理温度が500°Cの場合には、粒子強度が10E7Pa以下で小さく、実用に耐えないので、採用できない。加熱処理温度550°Cの

0wt%のスラリーとし、ポリビニールアルコール1.0wt%を添加して、アトライタで1時間攪拌した後、スプレードライヤーで噴霧乾燥して顆粒化した。得られた顆粒を、窒素ガス中で500～1500°Cで2時間加熱処理した。加熱処理後の各試料の飽和磁化は、振動型磁力計によって測定した。また、試料の粒子強度は、微小圧縮試験機（島津製作所製MCTM-500）を用いて測定し、以下に示す平松の式を用いて計算して求めた。

10 【0021】

場合には、粒子強度が10E7Pa以上で実用に耐えるので、適切な下限の加熱処理温度とした。

【0027】(2) 加熱処理温度1500°Cの場合には、マグネタイト化不完全でウスタイト（FeO）が生成し、その結果、試料番号91のように飽和磁化が8.6emu/g以下と小さくなり始め、更に高い温度でも十分な飽和磁化が得られるが電気炉の実用的な加熱限界から上限の加熱処理温度とした。

【0028】(3) 加熱処理温度550～1500°Cの範囲内で、飽和磁化が小さくなり始めるMg配合率の0.20wt%（試料番号13、23、33、43、53、63、73、83、93）の場合、550～1100°Cのときに飽和磁化6.1emu/gが得られ、1200～1500°Cのときに飽和磁化9.0～82emu/gが得られたので、この0.20wt%をMg配合率の下限とした。一方、飽和磁化が10emu/g以上となるMg配合率は、550～1500°Cのときに18.50wt%（試料番号18、28、38、48、58、68、78、88、98）が得られたので、この18.50wt%をMg配合率の上限とした。

【0029】以上の実験結果からヘマタイト+マグネタイトにMg、0.20～18.50wt%を混ぜた混合粉を550～1100°Cで2時間焼成し、後述する図8の(b)の斜線部分に示すように、マグネタイトと非磁性相が混在した任意の飽和磁化を持つ粉末（酸化物磁性材料粉）を生成できることが判明した。

【0030】図6および図7は、本発明の焼成実験結果例（マグネタイト+Mg）を示す。これは、マグネタイトに酸化マグネシウムMgO粉のMg換算で0.00～40.00wt%を配合し、図2および図3と同様な条件で処理し、測定した実験結果である。

【0031】(1) 加熱処理温度が500°Cの場合には、粒子強度が10E7Pa以下で小さく、実用に耐えないので、採用できない。加熱処理温度550°Cの場合には、粒子強度が10E7Pa以上で実用に耐えるので、適切な下限の加熱処理温度とした。

【0032】(2) 加熱処理温度1500°Cの場合には、マグネタイト化不完全でウスタイト（FeO）が

生成し、その結果、試料番号91のように飽和磁化が86emu/g以下と小さくなり始め、更に高い温度でも十分な飽和磁化が得られるが電気炉の実用的な加熱限界から上限の加熱処理温度とした。

【0033】(3) 加熱処理温度550~1500°Cの範囲内で、飽和磁化が小さくなり始めるMg配合率の0.20wt% (試料番号13、23、33、43、53、63、73、83、93) の場合、550~1500°Cのときに飽和磁化91~82emu/gが得られたので、この0.20wt%をMg配合率の下限とした。一方、飽和磁化が10emu/g付近あるいは以上となるMg配合率は、550~1100°Cのときに26.20wt% (試料番号19、29、39、49) が得られ、1200~1500°Cのときに18.50wt% (試料番号58、68、78、88、98) が得られたが、両者を通して26.20wt%をMg配合率の上限とした。

【0034】以上の実験結果からマグネタイトにMg、0.20~26.20wt%を混ぜた混合粉を550~1100°Cで2時間焼成し、後述する図8の(c)の斜線部分に示すように、マグネタイトと非磁性相が混在した任意の飽和磁化を持つ粉末 (酸化物磁性材料粉) を生成できることが判明した。

【0035】図8は、本発明の飽和磁化制御範囲の説明図を示す。これは、既述した図2から図7の実験結果を判りやすくまとめたものである。横軸は加熱処理温度°Cであり、縦軸は飽和磁化emu/gであり、斜線部分は飽和磁化制御範囲である。

【0036】図8の(a)は、図2および図3のヘマタイト+Mgの場合の飽和磁化制御範囲を示す。

(1) 550~1100°Cの加熱処理温度の範囲では、図2および図3で既述したようにMg配合率0.20~18.50wt%の範囲で変えることにより、図中の斜線部分に示すように、飽和磁化40~10emu/gの範囲の任意の飽和磁化を得ることができる。

【0037】(2) 1200~1500°Cの加熱処理温度の範囲では、図2および図3で既述したようにMg配合率0.20~18.50wt%の範囲で変えることにより、図中の斜線部分に示すように、飽和磁化90~10emu/gの範囲の任意の飽和磁化を得ることができる。

【0038】図8の(b)は、図4および図5のヘマタイト+マグネタイト+Mgの場合の飽和磁化制御範囲を示す。

(1) 550~1100°Cの加熱処理温度の範囲では、図4および図5で既述したようにMg配合率0.20~18.50wt%の範囲で変えることにより、図中の斜線部分に示すように、飽和磁化60~10emu/gの範囲の任意の飽和磁化を得ることができる。

【0039】(2) 1200~1500°Cの加熱処理温度の範囲では、図4および図5で既述したようにMg配合率0.20~18.50wt%の範囲で変えることにより、図中の斜線部分に示すように、飽和磁化90~10emu/gの範囲の任意の飽和磁化を得ることができる。

理温度の範囲では、図4および図5で既述したようにMg配合率0.20~18.50wt%の範囲で変えることにより、図中の斜線部分に示すように、飽和磁化90~10emu/gの範囲の任意の飽和磁化を得ることができる。

【0040】図8の(c)は、図6および図7のマグネタイト+Mgの場合の飽和磁化制御範囲を示す。

(1) 550~1500°Cの加熱処理温度の範囲では、図6および図7で既述したようにMg配合率0.20~26.20wt%の範囲で変えることにより、図中の斜線部分に示すように、飽和磁化90~10emu/gの範囲の任意の飽和磁化を得ることができる。

【0041】図9は、本発明の焼成実験結果例 (ヘマタイト+Mg+Mn) を示す。これは、ヘマタイト粉に酸化マグネシウムMgO粉のMg換算で3.60wt%配合したものに、酸化マンガンMn3O4のMn換算で0.00~10.00wt%配合し、図2および図3と同様な条件で処理し、測定した実験結果である。

【0042】(1) 加熱処理温度が550°Cの場合、Mnを配合しない図2の試料番号16の粒子強度 1.3×10^7 Paに比し、Mn配合率を多くするに従い、図示のように徐々に粒子強度 1.7×10^7 Paへと大きくなり、Mnを配合して粒子強度を大きくできることが判明した。この際、Mn配合率を大きくするに従い、飽和磁化が27emu/gから39emu/gへと大きくなるが、これはMn自身が磁化を持ちこのMnを配合したことにより飽和磁化が大きくなったものである。

【0043】(2) 加熱処理温度が1300°Cの場合、Mnを配合しない図3の試料番号66の粒子強度 3.6×10^9 Paに比し、Mn配合率を多くするに従い、図示のように徐々に粒子強度 5.2×10^9 Paへと大きくなり、Mnを配合して粒子強度を大きくできることが判明した。この際、同様にMn配合率を大きくするに従い、飽和磁化が67emu/gから80emu/gへと大きくなるが、これはMn自身が磁化を持ちこのMnを配合したことにより飽和磁化が大きくなつたものである。

【0044】図10は、本発明のMg配合時のMn添加による粒子強度説明図を示す。これは、図9の焼成実験結果例をグラフ化して判り易くしたものである。横軸はMn配合率wt%であり、縦軸は粒子強度Paである。

【0045】図10の(a)は、図9の550°C、2Hr、N₂中で、ヘマタイト+Mg 3.60wt%混合し、更にMnを配合して焼成したときの、Mn配合量と粒子強度の関係を示す。このグラフから、Mnを配合することにより、焼成したときの粒子強度を高めることができると判明する。

【0046】図10の(b)は、図9の1300°C、2Hr、N₂中で、ヘマタイト+Mg 3.60wt%混合し、更にMnを配合して焼成したときの、Mn配合量と粒子強度の関係を示す。このグラフから、Mnを配合

することにより、焼成したときの粒子強度を高めることができると判明する。

【0047】図11は、本発明の加熱処理温度曲線例を示す。これは、既述した図2から図10のときに使用する加熱処理温度曲線例である。焼成の場合、N₂雰囲気中で加熱し、200°C/Hrの割合で加熱し、所定の加熱処理温度となったときに2Hr(2時間)保持する。そして、200°C/Hrの割合で冷却する。

【0048】次に、図12から図14を用い、焼成したマグнетタイトと非磁性相からなる本発明と、比較例との組成分布状態の違いについて説明する。ここで、ヘマタイトにMg 3.60wt%配合した試料を前述の図2および図3の場合と同様に、スプレードライヤーを用いて顆粒化し、Φ12.5mmの金型に1g盛り込んで3t/cm²で成形し、以下の条件で焼成した後、表面を平面研磨し、FeとMgの分布状態をEPMA(X線マイクロアナライザ)により分析した。

【0049】・本発明の材料は、1300°C、2時間、N₂中で焼成した(図11参照)。

・比較例の材料は、1300°C、2時間、空気中で焼成した(図11のN₂雰囲気中の代わりに空気雰囲気中で焼成)。

【0050】図12は、本発明の材料におけるFeの分布例を示す。ここで、白い粒子状の部分がFeのある部分である。図13は、本発明の材料におけるMgの分布例を示す。ここで、白い粒子状の部分がMgのある部分である。

【0051】従って、図12および図13から本発明の材料は、Feのある領域とMgのある領域とがはつきりと分かれていることから、Fe化合物(マグネットタイトなど)と、Mg化合物との混在物であることが判明した。

【0052】図14は、比較例の材料におけるFeの分布例を示す。ここで、白い部分がFeであって、全面に分布している。図15は、比較例の材料におけるMgの分布例を示す。ここで、白い部分がMgであって、全面に分布している。

【0053】従って、図14および図15から比較例の材料は、Feのある領域とMgのある領域とがほぼ完全に重なっており、FeとMgの化合物であることが判明した。

【0054】以上のことから、本発明の材料(図12および図13)は、単一相ではなく、Fe化合物(マグネットタイトなど)と、Mg化合物とが混在して存在、即ちFe化合物であるマグネットタイトと、Mg化合物である非磁性相とが混在して存在し、マグネットタイトによる飽和磁化(90emu/g)を非磁性相であるMg化合物が希釈して飽和磁化を小さくし、任意の飽和磁化が得られたことが判明した。

【0055】一方、焼成を空気中で行うこと以外は全く同じ条件で作成した図14および図15の比較例の材料

の場合には、FeとMgの単一相の化合物と判明し、本願発明のようにマグネットタイトと、非磁性相との混合により任意の飽和磁化を持つ材料を作成することができない。尚、図2ないし図7、および図9において、「粒子強度(Pa)」の欄に記載されている数字、例えば「12E6」は、「12×10⁶」を表す、技術計算用の周知の略号である。また、単位に使用されている「Pa」は、もともと圧力の単位(「パスカル」と呼び、力/面積(正確にはニュートン/平方メートル)の単位)であるが、粒子強度の測定結果が粒子破壊に必要な粒子断面積当たりの力として表現されるため、粒子強度の次元が「力/面積」となり、圧力の単位の次元と同じとなっている。

【0056】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ヘマタイト、ヘマタイト+マグネットタイト、あるいはマグネットタイトにMgを混ぜ、更に必要に応じてMnを混ぜた混合粉に炭素原子同士の単結合あるいは二重結合を有する物質を混合し、焼成して任意の飽和磁化を持つマグネットタイトと非磁性相が混在した粉体を製造する構成を採用しているため、所望の飽和磁化を持つ酸化物磁性材料を簡易、安価、安定、かつ多量に製造することができる。特に、多量のヘマタイト、ヘマタイト+マグネットタイト、あるいはマグネットタイトにMg(Mg化合物)および必要に応じてMn(Mn化合物)を混ぜた混合粉を一度に焼成工程5によってマグネットタイトと非磁性相が混在した所望の飽和磁化を持つ粉体(酸化物磁性材料)に、簡単な工程、容易、安定、かつ安価に製造できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1実施例構成図である。

【図2】本発明の焼成実験結果例(ヘマタイト+Mg、続く)である。

【図3】本発明の焼成実験結果例(ヘマタイト+Mg、続く)である。

【図4】本発明の焼成実験結果例(ヘマタイト+マグネットタイト+Mg、続く)である。

【図5】本発明の焼成実験結果例(ヘマタイト+マグネットタイト+Mg、続く)である。

【図6】本発明の焼成実験結果例(マグネットタイト+Mg、続く)である。

【図7】本発明の焼成実験結果例(マグネットタイト+Mg、続く)である。

【図8】本発明の飽和磁化制御範囲の説明図である。

【図9】本発明の焼成実験結果例(ヘマタイト+Mg+Mn)である。

【図10】本発明のMg配合時のMn添加による粒子強度説明図である。

【図11】本発明の加熱処理温度曲線例である。

【図12】本発明の材料におけるFeの分布例である。

【図13】本発明の材料におけるMgの分布例である。

【図14】比較例の材料におけるFeの分布例である。

3 : 粉碎工程

【図15】比較例の材料におけるMgの分布例である。

4 : 造粒工程

【符号の説明】

5 : 焼成工程

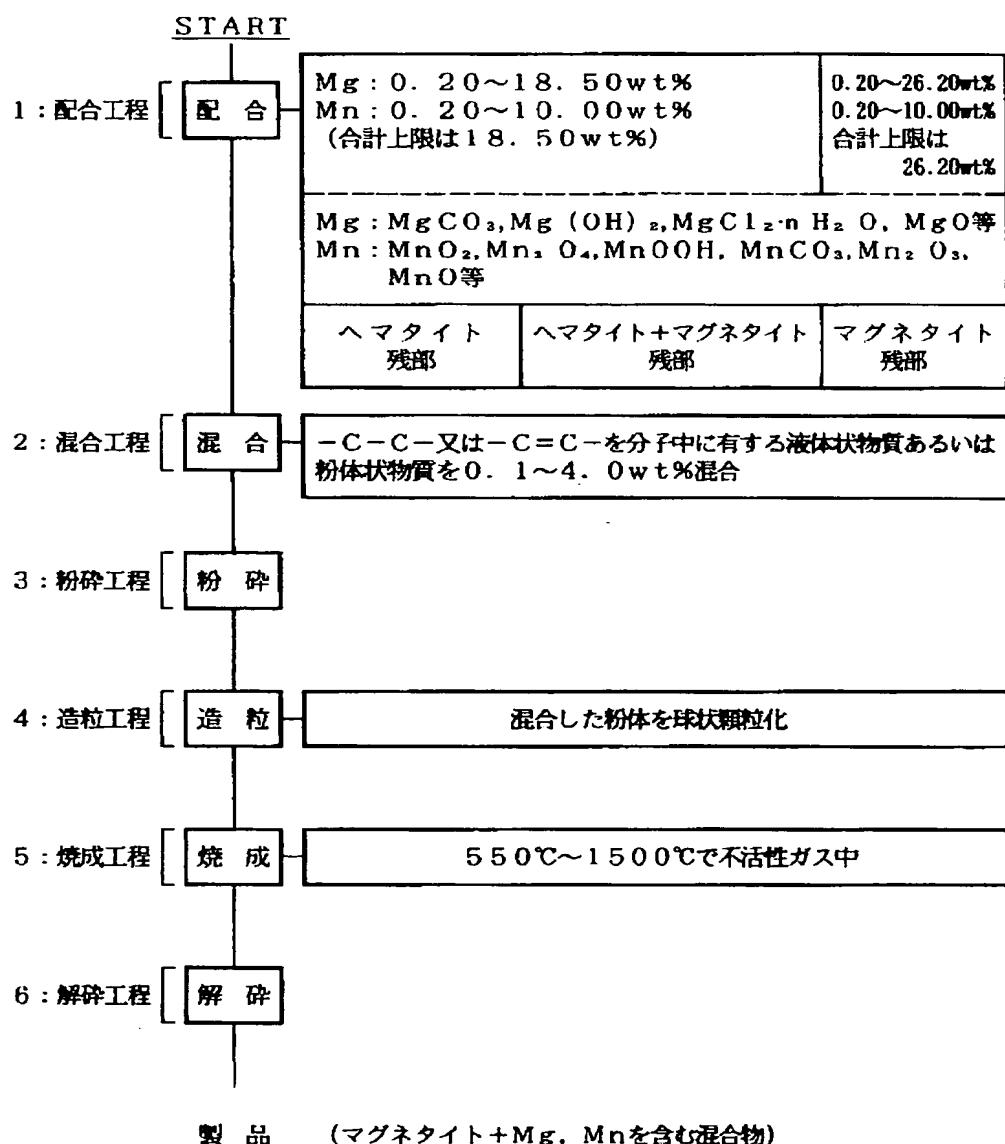
1 : 配合工程

6 : 解碎工程

2 : 混合工程

【図1】

本発明の1実施例構成図



【図2】

本発明の焼成実験結果例（ヘマタイト+Mg、続く）

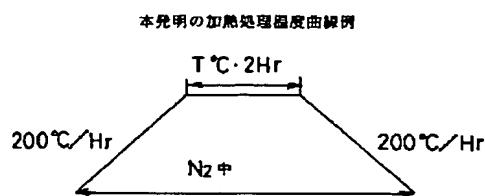
試料番号	Mg配合率(wt%)	加熱処理温度(℃)	雰囲気	飽和磁化(emu/g)	粒子強度(Pa)
1	0.00	500	N ₂	40	12E6
2	0.10	同上	同上	41	15E6
3	0.20	同上	同上	41	14E6
4	0.80	同上	同上	35	13E6
5	1.60	同上	同上	29	13E6
6	3.60	同上	同上	27	12E6
7	13.20	同上	同上	16	14E6
8	18.50	同上	同上	10	14E6
9	26.20	同上	同上	5	12E6
10	40.00	同上	同上	1	11E6
11	0.00	550	N ₂	40	12E7
12	0.10	同上	同上	41	13E7
13	0.20	同上	同上	41	12E7
14	0.80	同上	同上	35	13E7
15	1.60	同上	同上	29	14E7
16	3.60	同上	同上	27	13E7
17	13.20	同上	同上	16	15E7
18	18.50	同上	同上	10	14E7
19	26.20	同上	同上	5	15E7
20	40.00	同上	同上	1	13E7
21	0.00	600	N ₂	40	15E8
22	0.10	同上	同上	41	15E8
23	0.20	同上	同上	41	16E8
24	0.80	同上	同上	35	15E8
25	1.60	同上	同上	28	14E8
26	3.60	同上	同上	27	16E8
27	13.20	同上	同上	16	15E8
28	18.50	同上	同上	11	16E8
29	26.20	同上	同上	5	15E8
30	40.00	同上	同上	1	17E8
31	0.00	800	N ₂	40	25E8
32	0.10	同上	同上	41	26E8
33	0.20	同上	同上	41	26E8
34	0.80	同上	同上	35	26E8
35	1.60	同上	同上	29	25E8
36	3.60	同上	同上	26	28E8
37	13.20	同上	同上	16	26E8
38	18.50	同上	同上	10	25E8
39	26.20	同上	同上	4	27E8
40	40.00	同上	同上	1	23E8
41	0.00	1100	N ₂	40	16E9
42	0.10	同上	同上	41	15E9
43	0.20	同上	同上	40	16E9
44	0.80	同上	同上	35	16E9
45	1.60	同上	同上	29	17E9
46	3.60	同上	同上	24	17E9
47	13.20	同上	同上	16	17E9
48	18.50	同上	同上	10	16E9
49	26.20	同上	同上	5	17E9
50	40.00	同上	同上	1	17E9

【図3】

本発明の焼成実験結果例（ヘマタイト+Mg, 続き）

試験番号	Mg配合率(wt%)	加熱処理温度(℃)	雰囲気	透和磁化(emu/g)	粒子強度(Pa)
51	0. 00	1200	N ₂	92	23E9
52	0. 10	同上	同上	92	24E9
53	0. 20	同上	同上	90	25E9
54	0. 80	同上	同上	87	26E9
55	1. 60	同上	同上	81	25E9
56	3. 60	同上	同上	67	26E9
57	13. 20	同上	同上	32	26E9
58	18. 50	同上	同上	21	23E9
59	26. 20	同上	同上	6	25E9
60	40. 00	同上	同上	1	27E9
61	0. 00	1300	N ₂	92	30E9
62	0. 10	同上	同上	92	34E9
63	0. 20	同上	同上	90	34E9
64	0. 80	同上	同上	87	35E9
65	1. 60	同上	同上	81	35E9
66	3. 60	同上	同上	67	36E9
67	13. 20	同上	同上	32	37E9
68	18. 50	同上	同上	21	36E9
69	26. 20	同上	同上	6	36E9
70	40. 00	同上	同上	1	35E9
71	0. 00	1400	N ₂	92	33E9
72	0. 10	同上	同上	92	34E9
73	0. 20	同上	同上	90	34E9
74	0. 80	同上	同上	87	35E9
75	1. 60	同上	同上	82	35E9
76	3. 60	同上	同上	67	36E9
77	13. 20	同上	同上	31	37E9
78	18. 50	同上	同上	20	36E9
79	26. 20	同上	同上	6	36E9
80	40. 00	同上	同上	1	35E9
81	0. 00	1450	N ₂	92	36E9
82	0. 10	同上	同上	92	37E9
83	0. 20	同上	同上	90	36E9
84	0. 80	同上	同上	87	37E9
85	1. 60	同上	同上	81	37E9
86	3. 60	同上	同上	66	36E9
87	13. 20	同上	同上	32	37E9
88	18. 50	同上	同上	20	36E9
89	26. 20	同上	同上	6	37E9
90	40. 00	同上	同上	1	37E9
91	0. 00	1500	N ₂	86	40E9
92	0. 10	同上	同上	85	42E9
93	0. 20	同上	同上	82	40E9
94	0. 80	同上	同上	77	41E9
95	1. 60	同上	同上	70	42E9
96	3. 60	同上	同上	65	41E9
97	13. 20	同上	同上	25	43E9
98	18. 50	同上	同上	16	43E9
99	26. 20	同上	同上	3	41E9
100	40. 00	同上	同上	1	40E9

【図11】



【図9】

本発明の焼成実験結果例 (ヘタマイト + Mg + Mn)

 $Mg = 3.60 \text{ wt\%}$

試料 番号	Mn 配合率 (wt %)	加熱処理温度 (°C)	雰囲気	飽和磁化 (emu/g)	粒子強度 (Pa)
1	0.00	550	N ₂	27	14E7
2	0.10	同上	同上	27	14E7
3	0.20	同上	同上	27	14E7
4	0.50	同上	同上	28	16E7
5	1.00	同上	同上	29	17E7
6	2.00	同上	同上	31	17E7
7	3.00	同上	同上	32	17E7
8	4.00	同上	同上	33	17E7
9	6.00	同上	同上	35	17E7
10	8.00	同上	同上	37	17E7
11	10.00	同上	同上	39	17E7
12	0.00	1300	N ₂	67	36E9
13	0.10	同上	同上	67	36E9
14	0.20	同上	同上	67	37E9
15	0.50	同上	同上	68	40E9
16	1.00	同上	同上	69	45E9
17	2.00	同上	同上	71	48E9
18	3.00	同上	同上	72	50E9
19	4.00	同上	同上	73	51E9
20	6.00	同上	同上	75	52E9
21	8.00	同上	同上	77	52E9
22	10.00	同上	同上	80	52E9

【図4】

本発明の焼成実験結果例（ヘマタイト+マグнетイト+Mg、続く）

試料番号	Mg配合率(wt%)	加熱処理温度(℃)	雰囲気	飽和磁化(emu/g)	粒子強度(Pa)
1	0.00	500	N ₂	60	11E6
2	0.10	同上	同上	61	12E6
3	0.20	同上	同上	61	15E6
4	0.80	同上	同上	55	12E6
5	1.60	同上	同上	49	11E6
6	3.60	同上	同上	37	11E6
7	13.20	同上	同上	26	15E6
8	18.50	同上	同上	20	12E6
9	26.20	同上	同上	7	14E6
10	40.00	同上	同上	3	14E6
11	0.00	550	N ₂	62	15E7
12	0.10	同上	同上	62	15E7
13	0.20	同上	同上	61	14E7
14	0.80	同上	同上	52	15E7
15	1.60	同上	同上	45	17E7
16	3.60	同上	同上	40	16E7
17	13.20	同上	同上	31	13E7
18	18.50	同上	同上	18	13E7
19	26.20	同上	同上	7	16E7
20	40.00	同上	同上	3	17E7
21	0.00	600	N ₂	62	17E8
22	0.10	同上	同上	62	15E8
23	0.20	同上	同上	61	16E8
24	0.80	同上	同上	52	14E8
25	1.60	同上	同上	44	15E8
26	3.60	同上	同上	40	17E8
27	13.20	同上	同上	31	15E8
28	18.50	同上	同上	20	15E8
29	26.20	同上	同上	6	14E8
30	40.00	同上	同上	3	15E8
31	0.00	800	N ₂	62	30E8
32	0.10	同上	同上	62	36E8
33	0.20	同上	同上	61	35E8
34	0.80	同上	同上	53	36E8
35	1.60	同上	同上	44	34E8
36	3.60	同上	同上	40	38E8
37	13.20	同上	同上	32	35E8
38	18.50	同上	同上	20	36E8
39	26.20	同上	同上	7	37E8
40	40.00	同上	同上	3	33E8
41	0.00	1100	N ₂	62	17E9
42	0.10	同上	同上	62	15E9
43	0.20	同上	同上	61	16E9
44	0.80	同上	同上	55	16E9
45	1.60	同上	同上	44	17E9
46	3.60	同上	同上	41	17E9
47	13.20	同上	同上	32	17E9
48	18.50	同上	同上	21	16E9
49	26.20	同上	同上	7	17E9
50	40.00	同上	同上	2	17E9

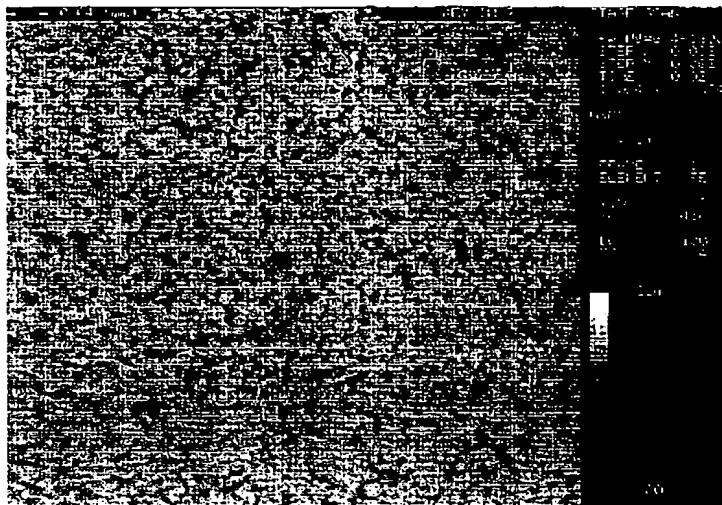
【図5】

本発明の焼成実験結果例（ヘマタイト+マグнетイト+Mg, 続き）

試料番号	Mg配合率(wt%)	加熱処理温度(℃)	雰囲気	飽和強度(cm/g)	粒子強度(Pa)
51	0.00	1200	N ₂	92	22E9
52	0.10	同上	同上	92	24E9
53	0.20	同上	同上	90	25E9
54	0.80	同上	同上	87	25E9
55	1.60	同上	同上	81	25E9
56	3.60	同上	同上	67	26E9
57	13.20	同上	同上	32	24E9
58	18.50	同上	同上	21	25E9
59	26.20	同上	同上	6	25E9
60	40.00	同上	同上	1	28E9
61	0.00	1300	N ₂	92	31E9
62	0.10	同上	同上	92	33E9
63	0.20	同上	同上	90	34E9
64	0.80	同上	同上	87	35E9
65	1.60	同上	同上	81	34E9
66	3.60	同上	同上	67	35E9
67	13.20	同上	同上	32	37E9
68	18.50	同上	同上	21	36E9
69	26.20	同上	同上	6	36E9
70	40.00	同上	同上	1	35E9
71	0.00	1400	N ₂	92	33E9
72	0.10	同上	同上	92	34E9
73	0.20	同上	同上	90	34E9
74	0.80	同上	同上	87	35E9
75	1.60	同上	同上	82	35E9
76	3.60	同上	同上	67	36E9
77	13.20	同上	同上	31	37E9
78	18.50	同上	同上	20	36E9
79	26.20	同上	同上	6	36E9
80	40.00	同上	同上	1	35E9
81	0.00	1450	N ₂	92	38E9
82	0.10	同上	同上	92	36E9
83	0.20	同上	同上	90	36E9
84	0.80	同上	同上	87	37E9
85	1.60	同上	同上	81	37E9
86	3.60	同上	同上	66	36E9
87	13.20	同上	同上	32	37E9
88	18.50	同上	同上	20	36E9
89	26.20	同上	同上	6	37E9
90	40.00	同上	同上	1	36E9
91	0.00	1500	N ₂	86	41E9
92	0.10	同上	同上	85	40E9
93	0.20	同上	同上	82	40E9
94	0.80	同上	同上	77	41E9
95	1.60	同上	同上	70	42E9
96	3.60	同上	同上	65	41E9
97	13.20	同上	同上	25	43E9
98	18.50	同上	同上	16	40E9
99	26.20	同上	同上	3	41E9
100	40.00	同上	同上	1	41E9

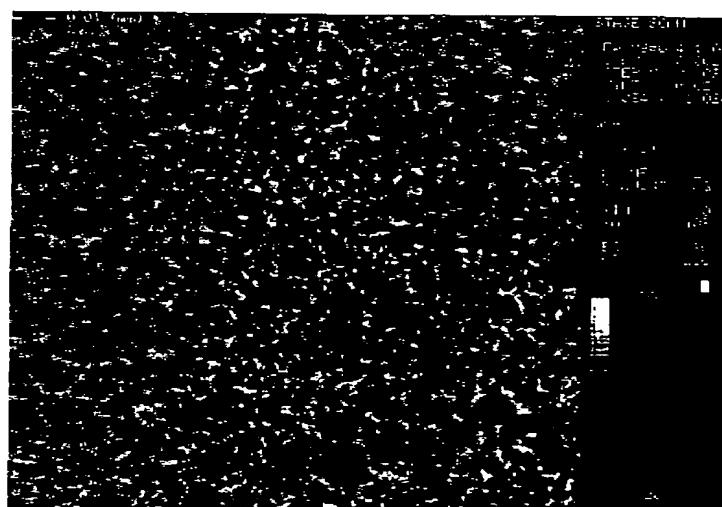
【図 12】

本発明の材料における Fe の分布例



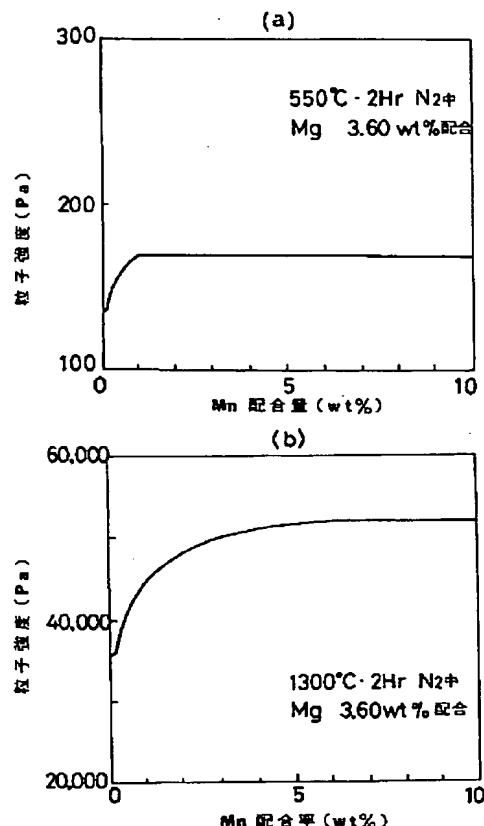
【図 13】

本発明の材料における Mg の分布例



【図 10】

本発明の Mg 配合時の Mn 添加による粒子強度説明図



【図6】

本発明の焼成実験結果例（マグнетイト+Mg、続く）

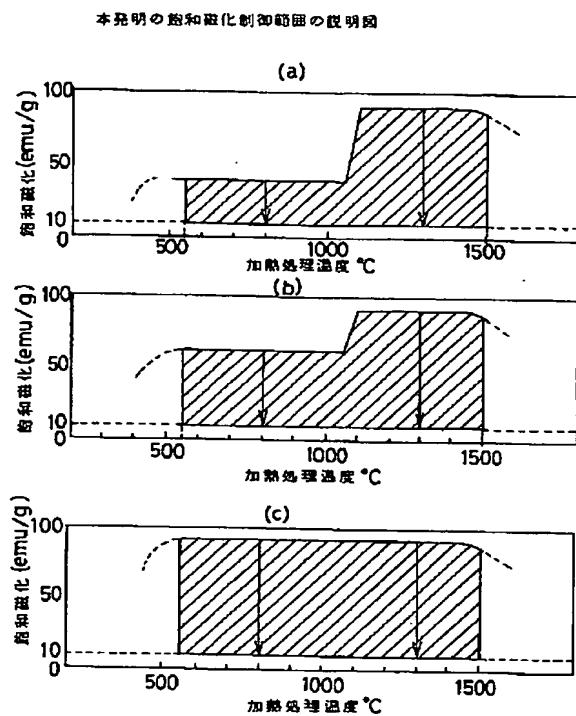
試料番号	Mg配合率(wt%)	加熱処理温度(℃)	雰囲気	飽和磁化(em.u/g)	粒子強度(Pa)
1	0.00	500	N ₂	65	11E6
2	0.10	同上	同上	64	12E6
3	0.20	同上	同上	64	11E6
4	0.80	同上	同上	58	11E6
5	1.60	同上	同上	50	13E6
6	3.60	同上	同上	44	11E6
7	13.20	同上	同上	34	14E6
8	18.50	同上	同上	25	15E6
9	26.20	同上	同上	10	11E6
10	40.00	同上	同上	6	14E6
11	0.00	550	N ₂	92	15E7
12	0.10	同上	同上	92	15E7
13	0.20	同上	同上	91	16E7
14	0.80	同上	同上	89	15E7
15	1.60	同上	同上	82	18E7
16	3.60	同上	同上	72	16E7
17	13.20	同上	同上	34	17E7
18	18.50	同上	同上	25	17E7
19	26.20	同上	同上	10	16E7
20	40.00	同上	同上	6	17E7
21	0.00	600	N ₂	92	14E8
22	0.10	同上	同上	92	15E8
23	0.20	同上	同上	91	15E8
24	0.80	同上	同上	89	14E8
25	1.60	同上	同上	82	16E8
26	3.60	同上	同上	72	17E8
27	13.20	同上	同上	34	15E8
28	18.50	同上	同上	25	16E8
29	26.20	同上	同上	10	15E8
30	40.00	同上	同上	6	16E8
31	0.00	800	N ₂	92	22E8
32	0.10	同上	同上	92	26E8
33	0.20	同上	同上	91	25E8
34	0.80	同上	同上	88	26E8
35	1.60	同上	同上	82	24E8
36	3.60	同上	同上	72	26E8
37	13.20	同上	同上	33	25E8
38	18.50	同上	同上	25	28E8
39	26.20	同上	同上	11	27E8
40	40.00	同上	同上	6	23E8
41	0.00	1100	N ₂	92	17E9
42	0.10	同上	同上	92	15E9
43	0.20	同上	同上	91	16E9
44	0.80	同上	同上	88	16E9
45	1.60	同上	同上	83	18E9
46	3.60	同上	同上	72	17E9
47	13.20	同上	同上	33	17E9
48	18.50	同上	同上	25	17E9
49	26.20	同上	同上	11	17E9
50	40.00	同上	同上	7	17E9

【図7】

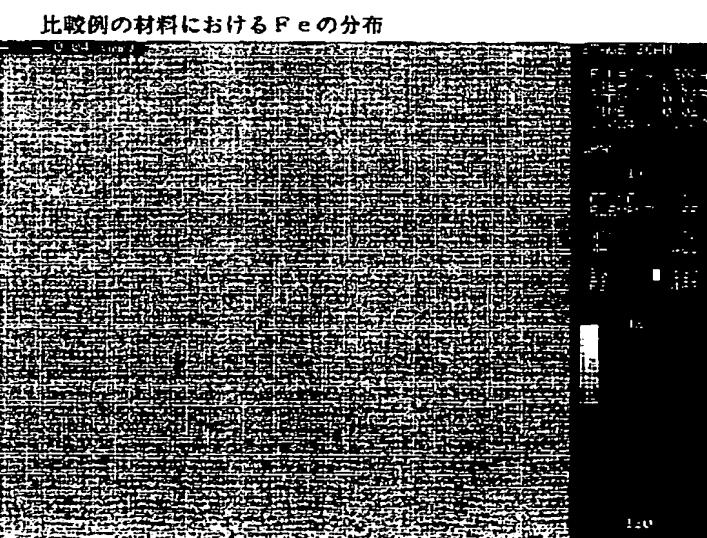
本発明の焼成実験結果例（マグнетイト+Mg, 続き）

試料番号	Mg配合率 (w t%)	加熱処理温度 (°C)	雰囲気	飽和磁化 (emu/g)	粒子強度 (Pa)
51	0. 00	1200	N ₂	92	23E9
52	0. 10	同上	同上	92	24E9
53	0. 20	同上	同上	90	26E9
54	0. 80	同上	同上	87	25E9
55	1. 60	同上	同上	81	26E9
56	3. 60	同上	同上	67	27E9
57	13. 20	同上	同上	33	24E9
58	18. 50	同上	同上	21	25E9
59	26. 20	同上	同上	7	25E9
60	40. 00	同上	同上	1	28E9
61	0. 00	1300	N ₂	92	35E9
62	0. 10	同上	同上	92	33E9
63	0. 20	同上	同上	90	34E9
64	0. 80	同上	同上	87	35E9
65	1. 60	同上	同上	81	34E9
66	3. 60	同上	同上	65	35E9
67	13. 20	同上	同上	32	37E9
68	18. 50	同上	同上	21	35E9
69	26. 20	同上	同上	6	36E9
70	40. 00	同上	同上	1	35E9
71	0. 00	1400	N ₂	92	33E9
72	0. 10	同上	同上	92	34E9
73	0. 20	同上	同上	90	34E9
74	0. 80	同上	同上	87	35E9
75	1. 60	同上	同上	82	35E9
76	3. 60	同上	同上	65	36E9
77	13. 20	同上	同上	31	37E9
78	18. 50	同上	同上	20	37E9
79	26. 20	同上	同上	6	36E9
80	40. 00	同上	同上	1	35E9
81	0. 00	1450	N ₂	92	38E9
82	0. 10	同上	同上	92	36E9
83	0. 20	同上	同上	90	36E9
84	0. 80	同上	同上	87	37E9
85	1. 60	同上	同上	81	36E9
86	3. 60	同上	同上	66	36E9
87	13. 20	同上	同上	33	36E9
88	18. 50	同上	同上	21	37E9
89	26. 20	同上	同上	6	38E9
90	40. 00	同上	同上	1	37E9
91	0. 00	1500	N ₂	86	40E9
92	0. 10	同上	同上	85	40E9
93	0. 20	同上	同上	82	40E9
94	0. 80	同上	同上	76	41E9
95	1. 60	同上	同上	70	42E9
96	3. 60	同上	同上	65	41E9
97	13. 20	同上	同上	23	43E9
98	18. 50	同上	同上	16	40E9
99	26. 20	同上	同上	2	41E9
100	40. 00	同上	同上	1	41E9

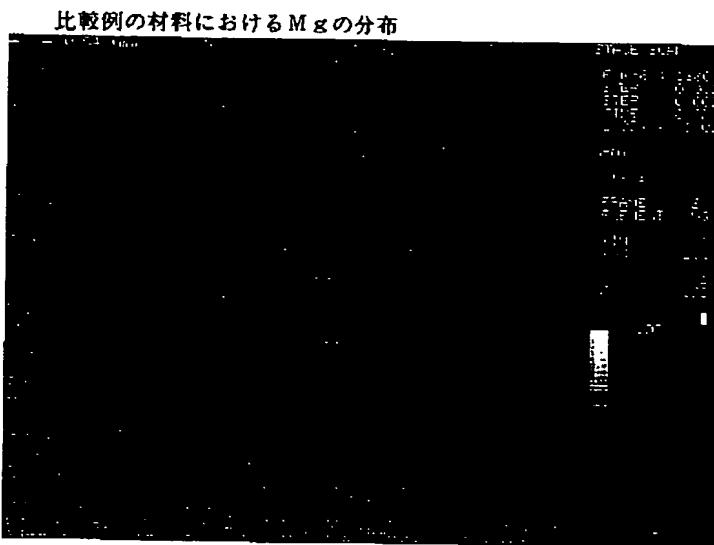
【図 8】



【図 14】



【図15】



フロントページの続き

(72)発明者 下川 明

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電
気化学株式会社内

(58)調査した分野(Int. Cl. 6, D B名)
C01G 49/00 - 49/08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.